

氏 名	西 村 正 勝
	にし むら まさ かつ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 1135 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	A Study on Ion-Exchange Membranes Prepared by Paste Method (ペースト法イオン交換膜の研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 渡 辺 信 淳 教 授 吉 沢 四 郎 教 授 中 島 章 夫

論 文 内 容 の 要 旨

イオン交換膜は支持体としてのクロス部とイオン交換能を有する樹脂部から成り、比較的複雑な系に属する。本論文はイオン交換膜を製造する上で重要な要因を見い出す目的で行われたもので、緒論、結論および本文 6 章からなっている。

緒論では、イオン交換膜に要求される条件、ペースト法イオン交換膜の製造工程、本研究の目的および本論文のあらましを述べている。

第 1 章では、陽イオン交換膜のクロス部分の構造を顕微鏡観察と X 線回折により調べ、クロス部にもスルホン化されたスチレン (St)-ジビニルベンゼン (DVB) 共重合体が導入され、ペースト法によるイオン交換膜は他の製造法には見られないすぐれた特徴をもつことを明らかにしている。

第 2 章では、陽イオン交換膜のイオン交換樹脂部の分布状態を検討するために、9 種類のイオン交換膜を H^+ 型から Fe^{3+} 型に変えて過酸化水素で処理し、種々の方法で調べている。本処理により完全に分解するイオン交換膜と選択的に分解する膜とがあることがわかり、ペースト法の膜は後者に属している。又、イオン交換部分は $0.1\mu m$ 以下の微細な孔の連続状態でクロス部に均一に分布しており、これは相分離作用によるものと説明している。

第 3 章では、陽イオン交換樹脂と塩化ビニル (PVC) の相互作用について論じている。ペースト法のイオン交換膜は不均一膜と異なり均一的である。これは重合過程で St-DVA 重合体が、不活性な PVC へのグラフト、あるいは、両者間で高分子鎖のからみ合いが生じ、この結果、間隙が生じにくくなり高い性能を発揮するものと述べている。

第 4 章では、ペースト中の DVB と PVC との割合を変えて陽イオン交換膜をつくり、混合比と膜の微細構造、膜特性およびイオン交換樹脂部との関係を論じている。膜の比抵抗は PVC 含量と架橋割合との両者に依存するが、イオンの当量導電率は PVC 含量に依存しない。又、PVC がイオン交換部の膨潤を束縛しているため、DVB の割合から計算されるイオン交換密度の値は遙かに高い値を有している。海水濃縮用膜は DVB 5%、PVC 55% の組成より得られるイオン交換膜がもっとも適していることをテストによ

り求めている。

第5章では、研究で得られた重合時における相分離作用を利用して、微孔膜の新しい製法を開拓しその汎用性の性能について述べている。ペースト法陽イオン交換膜とPVCフィルムにモノマーを含浸して得た陽イオン交換膜を、過酸化水素処理して得られたPVC微孔膜の透水性などの特性と製造条件との関係を調べたところ、いずれの膜も圧密化に対して十分な耐久性を有するが、分離能は製造条件により異なる。試験テストではバクテリア、 $0.1\mu\text{m}$ のポリマー粒子は100%、ヘモグロビンは90~100%分離できるなど、限外汎用膜としての有用性を示唆している。

第6章では、ペースト法による陰イオン交換膜について、陽イオン交換膜で検討したと同じように、膜構造と諸性質との関係について述べている。特に、フェリシアンイオンを導入した膜の過酸化水素処理により、イオン交換樹脂部を選択的に分解しうることを巧みに利用して、膜の微細構造を詳細に調べ、多くの知見を得ている。第4級ピリジニウム基、又は、トリメチルベンジルアンモニウム基を有するいずれの膜についても、陽イオン交換膜の場合と同様、いくつかの構造上の特徴を明らかにしている。これらの情報は種々の膜特性と膜の製造条件との関係を検討する上で、極めて有用なものであると述べている。

結論では、以上の結果を要約しまとめている。

論文審査の結果の要旨

イオン交換膜はイオン交換体と支持体からなる一種の複合体であるが、その特性はイオン交換樹脂の性能のみに依存するのではなく、両者の相互作用に大きく影響されるため、その内容を明らかにすることはイオン交換膜を改良していく上で極めて重要である。本論文は、ペースト法イオン交換膜について、膜の製造条件と得られた膜の微細構造およびその特性との関係を明らかにすることを目的として、新しい研究方法を考案し種々の方法で検討した内容で、得られた主な結果を要約し列挙すると次の通りである。

1) ペースト法によるイオン交換膜は他の方法でつくられた交換膜と異なり、支持体のクロス部の界面にイオン交換基が均一に導入される結果、電気化学的特性および性能が向上する。

2) 陽イオン交換膜9種について Fe(III) 型置換をおこなって後、過酸化水素処理をおこなうとイオン交換樹脂部が完全に分解する系と選択分解する系とに分けられ、ペースト法膜は後者に属し、その多孔膜を2、3の方法で検討すると、 $0.1\mu\text{m}$ 以下の微細孔が、連続状態でクロス部に均一に分布している。これは相分離作用による効果である。

3) イオン交換樹脂部は重合過程で支持体と強い結合を形成する結果、他の方法でつくられた膜のような間隙が生じないため、高いイオン交換能を有している。

4) ジビニルベンゼンと塩化ビニルの混合割合によって膜特性は変化する。比抵抗は塩化ビニル含量と架橋割合との両者に依存するが、イオンの当量導電率は混合割合に無関係である。イオン交換密度は塩化ビニルがイオン交換部の膨潤を束縛し、混合割合から計算される値より遙かに大きな値を有している。

5) 重合時における相分離作用を利用して限外汎用膜をつくる新しい方法を考案した。製造条件によりその分離能は異なるが、いずれの膜も圧密化に対して十分耐久性を有する。これを用いると、 $0.1\mu\text{m}$ のポリマー粒子やある種のバクテリアは100%、ヘモグロビンで90~100%分離できる。

6) ペースト法陰イオン交換膜も陽イオン交換膜と同じような特徴を有し、膜特性は製造条件による膜の微細構造と大きな関係をもっている。

以上要するに、本論文はイオン交換膜を改良していく上で重要な知見を得る目的で、イオン交換部、クロス部およびその界面部について、生成条件との関係を種々の方法で検討して、多くの新しい事実を見出すと共に、研究過程で見出した内容を応用して限外濾過膜の新しい製造方法を考案するなど、学術上、實際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。